

-----  
? S PN=JP 4039312

S1 1 PN=JP 4039312  
? T S1/7

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008966649 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1992-093918/ 199212

**Crosslinking polyacrylic acid-based polymer - used in toilet e.g.  
sunscreen compsn. with good emulsion stability**

Patent Assignee: SHOWA DENKO KK (SHOW )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4039312	A	19920210	JP 90149490	A	19900606	199212 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90149490 A 19900606

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4039312	A		6		

Abstract (Basic): JP 4039312 A

Crosslinking, acrylic acid-based polymer contains at least one monomer of formula (I) and 0.02-2 pts. wt., based on 10 pts. wt. of the monomer, of a monomer of formula (II) as a copolymer ingredient and has crosslinking pt. in the copolymer. In formulae, R1 = H or CH3; R2 = 8-20C alkyl. Toilet material comprises the crosslinking-type, acrylic acid-based polymer.

USE/ADVANTAGE - The toilet material is harmless and has excellent emulsion stability, used in e.g., sunscreen compsns..

In an example, prepn. of the polymer, acrylic acid (100 pts. wt.), palmityl acrylate (3 pts. wt.), and ethylene methacrylate (0.5 pt. wt., crosslinking agent) were dissolved in benzene (900 pts. wt.) and the soln. was boiled. Azobisbutyronitrile (initiator) was added to the soln., and polymerisation was conducted under boiling condition. A polymer deposited in the benzene was sepd. by filtration and dried to obtain water-soluble fine powder of microgel.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A96; D21

International Patent Class (Addi

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-39312

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 220/06  
A 61 K 7/00  
// C 08 F 220/18

識別記号

MLR

J

庁内整理番号

7242-4J  
9051-4C

⑬ 公開 平成4年(1992)2月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 架橋型アクリル酸系ポリマー及びそれを用いた化粧品

⑯ 特 願 平2-149490

⑰ 出 願 平2(1990)6月6日

⑱ 発 明 者 宇 田 川 雅 弘 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学  
品研究所内

⑲ 発 明 者 山 口 哲 彦 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社化学  
品研究所内

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉑ 代 理 人 弁理士 寺 田 寛

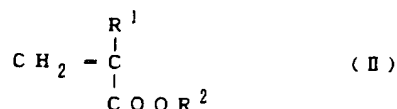
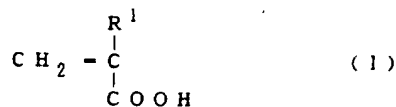
明 細 書

1. 発明の名称

架橋型アクリル酸系ポリマー及び  
それを用いた化粧品

2. 特許請求の範囲

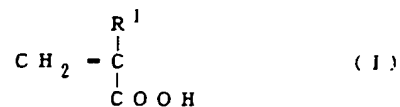
(1) 下記一般式(I)で示されるモノマーの少な  
くとも1種10重量部に対して、共重成分として  
一般式(II)で示されるモノマーを0.02~2重量  
部含み、かつ前記共重合体中に架橋点を有してな  
る架橋型アクリル酸系ポリマー。



上式中R<sup>1</sup>は水素またはメチル基を表し、R<sup>2</sup>  
は炭素数8~20のアルキル基を表す。

(2) 下記一般式(I)で示されるモノマーの少な

くとも1種10重量部に対して、共重成分として  
一般式(II)で示されるモノマーを0.02~2重量  
部含み、かつ前記共重合体中に架橋点を有してな  
る架橋型アクリル酸系ポリマーを配合してなる化  
粧料。



上式中R<sup>1</sup>は水素またはメチル基を表し、R<sup>2</sup>  
は炭素数8~20のアルキル基を表す。

3. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明は架橋型アクリル酸系ポリマー及びこれ  
を配合してなる乳化安定性、使用性、皮膚安全性  
に優れた化粧品に関する。

(2) 従来の技術

従来、架橋型アクリル酸系ポリマー、いわゆる

カルボキシビニルポリマーは、各種化粧品、乳化化粧品、クリーム、化粧水、ローション等に、塩基性物質で中和し増粘させ、化粧料の増粘剤、使用性調整剤等として、広く使用されている。

今までの乳化化粧品、クリーム等は、各種界面活性剤を用いて乳化し、さらにその化粧料の増粘剤、使用性調整剤、安定剤の目的でカルボキシビニルポリマー等の水溶性高分子を添加している。そのため、乳化液を肌に塗りその中の水分が蒸発する際に、しばしば界面活性剤により液晶層が形成され肌の上にオイル層が形成されるのを遅らせ、肌の表面での伸びがなめらかでないなどの使用感が必ずしも満足できるものではなかった。

このように、従来のカルボキシビニルポリマーを乳化液、エマルジョン液の増粘剤、使用性調整剤として使用しても、上記問題は、解決できなかった。

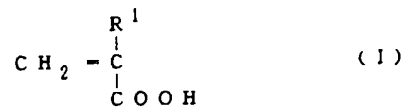
#### (3) 発明が解決しようとする課題

本発明は上記の事情に鑑み、無害で化粧品、医療用その他多くの用途に供することができ、乳化

安定性に優れ、使用感の優れた化粧品用増粘剤、使用性調整剤を提供することを目的とする。

#### (4) 課題を解決するための手段

本発明は上記の目的を達成するためになされたもので、その要旨は、下記一般式(I)で示されるモノマーの少なくとも1種10重量部に対して、共重合成分として一般式(II)で示されるモノマーを0.02~2重量部含み、かつ前記共重合成分に架橋点を有してなる架橋型アクリル酸系ポリマーを配合してなる化粧品にある。



(上式中R<sup>1</sup>は、水素またはメチル基を表す。また、R<sup>2</sup>は、炭素数8~20までのアルキル基を表す。)

本発明に係る化粧品に使用する架橋型アクリル

酸系ポリマーは、いずれも各モノマーが不規則に配列し、かつ架橋構造を有しているにもかかわらず、水または多価アルコールに溶解し、数μmのオーダーの極めて微細な粒子のゲルを形成する。

このようなポリマーを造るには、アクリル酸、メタクリル酸混合物、或は単一モノマーと、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸バルミチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル及びメタクリル酸バルミチル等のアクリル酸または、メタクリル酸の炭素数8~20のアルキルエステルとを、メチレンビスアクリルアミド、エチレンジメタクリレート、エチレンジアクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルシロンのような架橋剤存在下、ベンゼン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、酢酸エチル等の有機溶媒中においてアソビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ターシャリ・ブチルヒドロパーオキシドのような重合

開始剤を用いて重合させて造ることができる。この場合、通常架橋剤として分子内に重合性二重結合を2個以上有するモノマーが0.001~2重量%の範囲で用いられる。また、このような重合法により架橋型アクリル酸系ポリマーをつくるのは、通常吸水剤等を製造するために水溶液塊状重合法により得られたゲルを乾燥、粉碎した粉末状の製品や、逆相懸濁重合法から得られたビーズ状の製品と違い、上記、有機溶媒中での析出重合により得られた非常に微粉末な製品が、マイクロゲルを形成することにより上記目的が達成されるためである。

さらに、一般式(II)で表されるアクリル酸あるいはメタクリル酸の炭素数8~20のアルキルエステルを共重合することにより親油性部分ができ、ポリマー分子自身が界面活性剤のように作用し分散粒子の安定化に寄与することができる。炭素数が7以下だと得られたポリマーに親油性を持たせるのに不十分になり界面活性剤のような作用がなくなり、炭素数が20を超えると親油性が高くなり

水溶液が落ち、乳化液として安定性がなくなる。  
また、一般式(Ⅱ)で表される共重合成分が2重量部を超えると炭素数が20を超えた場合と同様親油性基が多くなって水溶性が落ち、乳化液として安定性がなくなり、また、0.02未満では、分散力がなくなり界面活性剤としての能力が落ちてしまう。

本発明によれば、親油性のモノマーを共重合したことにより架橋型アクリル酸系ポリマー自身に界面活性剤としての能力が備わり、上記ポリマーを用いることにより、界面活性剤を使用せずに安定した乳化液を得ることが可能となった。

上記水溶性の架橋型アクリル酸系ポリマーを用いることにより、

- ① 種々の粘度、広いpH域で安定したエマルジョンを界面活性剤を使用せずに作ることができる。
- ② 様々なオイル含有量で安定したエマルジョンを作ることができる。例えば、5～40%の範囲である。

層が自然に広がる。5分以内にこれが起こり、皮膚表面が疎水的になる。この効果は、5%のオイルを含むエマルジョンで充分である。そして、皮膚表面に、湿润性(シットリ感)を与える。一方、従来の界面活性剤を用いたエマルジョンは、45分経ってもこの効果が発現できない。

本発明に係る化粧料には目的に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で他の化粧品成分例えば水、アルコール、油分、水溶性高分子、顔料、薬剤、香料、保湿剤、防腐剤、紫外線吸収剤等を配合することができる。

そして、本発明の化粧料は、油分がごく少ない場合は透明で、それ以上の油分を含む場合は不透明状で、いずれもツヤのある良好な外観を有する。

本発明の架橋型アクリル酸系ポリマーを配合した化粧料は上記特性を有するため、広く全般の化粧料に利用できるが、とくに

- ① 乳 液
- ② 顔及びボディの皮膚洗浄の目的で化粧水及び乳液状のクレンジングクリーム、クレンジン

③ 様々なオイルを乳化することができる。シリコンオイルを含むほとんどのオイルとワックス、長鎖のアルキルエステル、液体パラフィン、天然ワックス等を乳化することが可能である。

④ 乳化方法は非常に簡単である。未中和の上記架橋型アクリル酸系ポリマー水溶液に適当な攪拌をしながら室温でオイルを加え、所定のpHまで中和するだけである。但し、ある種のワックスの場合、その融点まで、温度を上げる必要がある。

⑤ 非常に低い濃度で増粘剤としての効果があり、またゲル状サスペンションやエマルジョンを作ることができる。

等の優れた性質を有している。

さらに、本発明のポリマーを用いて作製したエマルジョンは、電解質に対して非常に敏感であり、塩水が接触すると、瞬時にエマルジョンの安定性が失われ油滴の合体が起こる。通常、人間の皮膚の表面の電解質の濃度は、エマルジョンの不安定化を起こすのに充分であり、皮膚の表面にオイル

グミルク、クレンジングローション、洗顔クリーム、洗顔フォーム等に用いられる。

③ モイスチャークリーム、マッサージクリーム、コールドクリーム

④ サンスクリーンローション

等に好適に使用することができる。

また、工業的用途としてもクレンザー等の洗剤に使用することができる。

次に実施例及び比較例をあげて、本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例及び比較例において「部」は、特に断わらない限り「重量部」を示す。

#### (5) 実 施 例

##### 実施例 1

アクリル酸 100部、ラウリルアクリレート 3部、架橋剤としてジビニルベンゼン 0.3部を、ベンゼン 900重量部に溶かし、これを沸騰させ、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを加え、そのまま沸騰の状態を保ちポリマーを重合させる。ポリマーが、ベンゼン中に析出し、それを濾過し

第 1 表

て乾燥することにより微粉末のマイクロゲルを得ることができる。得られたポリマーは、白色微粉末で水溶性であり、その1%水溶液のpH6における粘度は20000cpsであった。上記粘度は、BH型粘度計を用い、20rpm、20℃の条件で測定した。

## 実施例 2~6

第1表2~6に示す種々のポリマーを実施例1と同様にして、重合した。組成を第1表に示す。得られたポリマーは、同様に微粉末であり、その1%水溶液のpH6における粘度は実施例1と同様にして測定した。結果を第1表に示す。

実施例	各モノマー	重量部	1%水溶液粘度 <sup>(4)</sup> (cps)
1	アクリル酸	100.0	20000
	アクリル酸 ラウリル	3.0	
	DVB <sup>(1)</sup>	0.3	
2	アクリル酸	100.0	15000
	メタクリル酸 ステアリル	4.0	
	EDMA <sup>(2)</sup>	0.5	
3	アクリル酸	100.0	9500
	アクリル酸 ステアリル	7.0	
	DVB <sup>(1)</sup>	0.2	

第 1 表 (続き)

実施例	各モノマー	重量部	1%水溶液粘度 <sup>(4)</sup> (cps)
4	アクリル酸	100.0	45000
	メタクリル酸 ラウリル	0.5	
	TMPMA <sup>(3)</sup>	0.5	
5	アクリル酸	100.0	24000
	アクリル酸 バルミチル	3.0	
	EDMA <sup>(2)</sup>	0.5	
6	アクリル酸	100.0	24000
	メタクリル酸 ステアリル	15.0	
	DVB <sup>(1)</sup>	0.2	

注 (1) DVB ; ジビニルベンゼン

(2) EDMA ; エチレンメタクリレート

(3) TMPMA ; トリメチロールプロパン  
トリメタクリレート

(4) pHにおける粘度

## 実施例 7

モイスチャライジングハンドローション

A	精製水	85部
	グリセリン	5部
	プロピレングリコール	1部
	メチルパラベン	0.2部
	プロピルパラベン	0.1部
B	ミネラルオイル	5部
	パラフィンワックス	1部
	グリコールステアレート	1部
	アセチル化ラノリンアルコール	0.6部
	ジメチコン	0.5部
	実施例1のポリマー	0.2部
C	トリエタノールアミン	0.2部
	PEG・15・コカミン	0.2部
D	香料	適量

Aを70℃で攪拌混合する。実施例1のポリマーを除いたオイル成分を混合し、そこに実施例のポリマーを加え70℃で混合する。AにBを加え30分間激しく攪拌する。Cを加えて中和し攪拌しながら

ら香料を加え冷却する。

#### 実施例 8

洗顔クリーム

A 精製水	78部
実施例1のポリマー	0.2部
グリセリン	5部
PEG-8	0.5部
メチルバラベン	0.1部
イミダゾリジニル尿素	0.3部
B' バラフィンワックス	0.5部
カブリン酸トリグリセリンエステル	2部
ミネラルオイル	13部
C トリエタノールアミン	0.2部
PEG-15-コーカミン	0.2部

精製水に実施例1のポリマーを分散させ、残りのAの成分を加え70℃で攪拌する。Bのオイル成分を70℃で混合する。AにBをゆっくり加え30分間激しく攪拌する。Cを加えて中和し攪拌しながら冷却する。

グリシン	2.50部
EDTAナトリウム	0.03部
B メトキシ桂皮酸2・エチルヘキシル	7.50部
サリチル酸オクチル	5.00部
オキシベンゼン	5.00部
安息香酸C <sub>12</sub> ~C <sub>15</sub> エステル	4.00部
ソルビタンオーレイト	0.30部
実施例5のポリマー	0.30部
カルボキシビニルポリマー	0.50部
C メチルバラベン	0.80部
D トリエタノールアミン	0.70部

Aの成分を均一になるまで混ぜる。Bの成分のうちはじめから5つの成分を別の容器でオキシベンゼンが溶解するまで混ぜ、そこに実施例5のポリマーとカルボキシビニルポリマーを加えてままこが消えるまで混ぜる。普通の攪拌状態でAにBを加え30~40分混ぜるか、または滑らかでグマの分散が見られなくなるまで混ぜる。そこにCを加えさらにDを加えて滑らかになるまで激しく攪拌する。

#### 実施例 9

サンスクリーンローション

A 精製水	82.2部
実施例2のポリマー	0.2部
メチルバラベン	0.2部
プロピルバラベン	0.2部
B ココナッツオイル	5部
C トリエタノールアミン	0.2部
D オクチルジメチル PABA	5部
ベンゾフェノン	3部
サリチル酸オクチル	5部
E 香料	適量

精製水に実施例2のポリマーを分散させ、残りのAの成分を加えよく攪拌する。AにBをゆっくり加え攪拌する。Cを加えて中和する。Dの紫外線吸収剤を均一になるまで混合し中和液に加え激しく攪拌しさらに香料を加える。

#### 実施例 10

サンスクリーンクリーム

A 精製水	73.37部
-------	--------

#### 実施例 11

スプレー用サンスクリーン

A 精製水	4.20部
グリシン	2.00部
デンプン加水分解物	1.50部
B メトキシ桂皮酸2・エチルヘキシル	4.50部
アンスラニル酸メチル	3.50部
安息香酸C <sub>12</sub> ~C <sub>15</sub> エステル	3.00部
ソルビタンオーレイト	0.10部
実施例3のポリマー	0.15部
C トリエタノールアミン	0.12部
D メチルバラベン	0.90部
EDTAナトリウム	0.03部

Aの成分を均一になるまで混ぜる。Bの成分を別の容器でオイルの混合を確かめ、ままこがなくなるまで混合する。AにBを加え30~40分混ぜるか、または滑らかな分散状態になるまで混ぜる。そこでCを加え細かくなるまで激しく攪拌しエマルジョンの粒子径を小さくする。エマルジョンが滑らかで透明になったときDを加え5~10分攪拌

する。

#### 比較例 1

実施例5のポリマーの代わりに従来のカルボキシルビニルポリマーを用いてハンドローションをつくった。

#### 比較例 2

実施例6のポリマーの代わりに従来のカルボキシルビニルポリマーを用いて洗顔クリームをつくった。

以上、実施例7～11及び比較例1、2の化粧品を人の皮膚にぬり、5分以内に皮膚の表面にオイル層が広がるかどうか試験した。○が5分以内に皮膚の表面にオイル層が広がり、×が5分以上かかることを示す。

次いで、実施例7～11及び比較例1、2の化粧品をパネラー20名に使用させて官能試験を実施し、結果を第2表に示す。評価の基準は以下の通りである。

◎：80%以上のパネラーが良好と判定

○：60～80%のパネラーが良好と判定

△：40～60%のパネラーが良好と判定

×：良好と判定したパネラーが40%以下

第 2 表

		実 施 例					比 較 例	
		7	8	9	10	11	1	2
評 価 項 目	オイル層のひろがり	○	○	○	○	○	×	×
	使用感のよさ	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	べたつきのなさ	◎	○	◎	◎	◎	○	△
	湿潤性 (シットリ感)	◎	◎	◎	◎	○	△	×

#### (6) 発明の効果

以上述べたように、本発明に係る架橋型アクリル酸系ポリマーは、優れた増粘効果、さらに界面活性能力も有しているため、これを配合してなる化粧料は、無害で乳化安定性に優れ、しかも使用感に優れているので、各種化粧料、洗浄剤等の配合用或は医療用等、各方面に広い用途を有するものである。